

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001795

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-033132  
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月10日

出願番号  
Application Number: 特願2004-033132

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

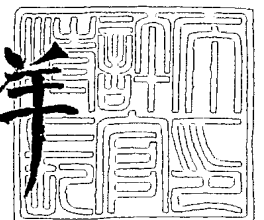
JP2004-033132

出願人  
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

2005年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 CN04-0086  
【提出日】 平成16年 2月10日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 63/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 中嶋 孝宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 渡辺 直樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 吉田 文和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 船城 健一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003160  
    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社  
    【代表者】 津村 準二  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 000619  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

アルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒であって、アルミニウム化合物およびリン化合物を溶媒中で混合してなることを特徴とするポリエステル重合触媒。

**【請求項 2】**

溶媒が、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 3】**

アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方を予め溶液またはスラリー状態にして、混合することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 4】**

アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方が予め溶媒中で加熱処理されたものを用いることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 5】**

アルミニウム化合物およびリン化合物を混合した溶液またはスラリーが加熱処理されたものであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 6】**

上記アルミニウム化合物が酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 7】**

上記リン化合物がホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

**【請求項 8】**

請求項 1～7 のいずれかに記載の重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

**【請求項 9】**

上記重合触媒の添加時期が、エステル交換反応あるいは直接エステル化反応後から重縮合反応までの間であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の重合触媒を用いたポリエステルの製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 1～7 のいずれかに記載の重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

**【請求項 11】**

請求項 1～7 のいずれかに記載の重合触媒および請求項 9 に記載の添加時期を用いて製造されたポリエステル。

**【請求項 12】**

請求項 10 または 11 に記載のポリエステルからなる中空成形体。

**【請求項 13】**

請求項 10 または 11 に記載のポリエステルからなる繊維。

**【請求項 14】**

請求項 10 または 11 に記載のポリエステルからなるフィルム。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、触媒活性に優れ、色調、熱安定性および透明性に優れ、特に異物の点で改善されたポリエステを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。特に、ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルからなるボトルは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れるため、ジュース、炭酸飲料、清涼飲料などの飲料充填用容器および目薬、化粧品などの容器として広く使用されている。

## 【0003】

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートなどのオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて液相重縮合させ、粒状化後、固相重縮合し成形用ペレットが製造される。こうして製造されたポリエステルペレットは射出成形してプリフォームを製造し、次いでこのプリフォームをブロー成形するなどして二軸延伸し、ボトル状に成形されることで製造されている。

## 【0004】

従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモンあるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルの黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

## 【0005】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステルの与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

## 【0006】

アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

## 【0007】

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られているが（例えば、特許文献1参照。）、アルミニウム化合物にリン化合物を併用することでアルミニウム化合物の触媒活性が向上することが知られている（例えば、特許文献2参照。）。該触媒を用いると色調や熱安定性に優れたポリエステルを得ることができるが、成形品の透明性あるいは異物の問題解決が不十分であるという問題点が依然として残るものであった。

【0008】

【特許文献1】特公昭46-40711号公報（第1-2頁）

【特許文献2】特開2001-131276号公報（第3-4頁）

【0009】

以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、前記した、欠点を有するアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物およびチタン化合物を触媒主成分として含まず、触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いて、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の筆者らは上記課題の解決へ向けて鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなるポリエステル重合触媒であり、かつアルミニウム化合物およびリン化合物を予め溶媒中で混合されたものを重合触媒として用いることで本発明の目的が達成されることを見いだした。

【0012】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなるポリエステル重合触媒であり、アルミニウム化合物およびリン化合物が予め溶媒中で混合された溶液またはスラリーからなることを特徴とするポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法を提供する。より好ましくは、該アルミニウム化合物と該リン化合物の少なくとも一方が予め溶媒中で加熱処理されたものを用いて混合された溶液またはスラリーからなることを特徴とするポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、触媒活性に優れ、成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

【0015】

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸

アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム *n*-プロポキサイド、アルミニウム *i*s o-プロポキサイド、アルミニウム *n*-ブトキサイド、アルミニウム *t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ *i*s o-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

#### 【0016】

これらのアルミニウム化合物の中でも、アルミニウム含有量が高い酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましく、さらに溶解度の観点から酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましい。さらに、装置を腐食しない観点から、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムの使用が特に好ましい。

#### 【0017】

ここで、水酸化塩化アルミニウムは一般にポリ塩化アルミニウムや塩基性塩化アルミニウムなどとも呼ばれるものの総称であり、水道用に使われるものなどが使用できる。これらは、例えば一般構造式  $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$  (ただし  $1 \leq n \leq 5$ ) で表される。これらの中でも、装置を腐食しない観点から塩素含有量の少ないものが好ましい。

#### 【0018】

上述の酢酸アルミニウムは、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム溶液などに代表される酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものの総称であり、これらの中でも、溶解性および溶液の安定性の観点から、塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの中でも、モノ酢酸アルミニウム、ジ酢酸アルミニウム、あるいはこれらがホウ酸で安定化されたものが好ましい。ホウ酸で安定化されたものを用いる場合、塩基性酢酸アルミニウムに対して等モル以下の量のホウ酸で安定化されたものを用いることが好ましく、とくに  $1/2 \sim 1/3$  モル量のホウ酸で安定化された塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの安定剤としては、ホウ酸以外に尿素、チオ尿素などが挙げられる。上述のいずれの塩基性酢酸アルミニウムも水やグリコールなどの溶剤に可溶化したもの、とくに水および／またはエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステル品質の観点から好ましい。

#### 【0019】

本発明で使用する溶媒とは、水およびアルキレングリコール類である。アルキレングリコール類には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。好ましくは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、さらに好ましくはエチレングリコールである。

#### 【0020】

以下に、塩基性酢酸アルミニウム溶液の調製方法の具体例を示す。

### (1) 塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例

塩基性酢酸アルミニウムに水を加え室温で数時間以上攪拌する。攪拌時間は、12時間以上であることが好ましい。その後、60℃以上で数時間以上攪拌を行う。この場合の温度は、60～80℃の範囲であることが好ましい。攪拌時間は、3時間以上であることが好ましい。水溶液の濃度は、10g/l～30g/lが好ましく、とくに15g/l～20g/lが好ましい。

### (2) 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例

上述の水溶液に対してエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量が好ましい。より好ましくは2～3倍量である。該溶液を数時間常温で攪拌することで均一な水／エチレングリコール混合溶液を得る。その後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は60℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは80～110℃で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。さらに好ましくは、減圧下および／または窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で加熱し、水を留去し触媒溶液あるいはスラリーを調製することである。

#### 【0021】

上述の乳酸アルミニウムは水やグリコールなどの溶媒に可溶化したもの、とくに水および／またはエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステルの品質の観点から好ましい。

#### 【0022】

以下に、乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製方法の具体例を示す。

乳酸アルミニウムの水溶液を調製する。調製は室温下でも加熱下でもよいが室温下が好ましい。水溶液の濃度は20g/l～100g/lが好ましく、50～80g/lがとくに好ましい。該水溶液にエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量が好ましい。より好ましくは2～3倍量である。該溶液を常温で攪拌し均一な水／エチレングリコール混合溶液を得た後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は80℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは90～110℃で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

#### 【0023】

##### アルミニウム化合物の使用量

本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001～0.05モル%が好ましく、更に好ましくは0.005～0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

#### 【0024】

本発明のポリエステル重合触媒を構成するリン化合物を予め加熱処理する時に使用する溶媒としては、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、リン化合物を溶解する溶媒を用いることが好ましい。アルキレングリコールとしては、エチレングリコール等の目的とするポリエステルの構成成分であるグリコールを用いることが好ましい。溶媒中での加熱処理は、リン化合物を溶解してから行うのが好ましいが、完全に溶解していなくてもよい。また、加熱処理の後に、化合物がもとの構造を保持している必要はない。

#### 【0025】

##### リン化合物の調製法

加熱処理の温度は特に限定はされないが、20～250℃の範囲であることが好ましい



。より好ましくは、100～200℃の範囲である。温度の上限は、用いる溶媒の沸点付近とすることが好ましい。加熱時間は、温度等の条件によっても異なるが、溶媒の沸点付近の温度だと1分～50時間の範囲であることが好ましく、より好ましくは30分～10時間、さらに好ましくは1～5時間の範囲である。加熱処理の系の圧力は常圧、もしくはそれ以上あるいは以下であってもよく特に限定されない。溶液の濃度は、リン化合物として1～500 g/lであることが好ましく、より好ましくは5～300 g/l、さらに好ましくは10～100 g/lである。加熱処理は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。加熱後の溶液もしくはスラリーの保管温度は特に限定はされないが、0℃～100℃の範囲であることが好ましく、20℃～60℃の範囲であることがより好ましい。溶液の保管は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

#### 【0026】

本発明のアルミニウム化合物とリン化合物を混合する際に用いる溶媒としては、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルミニウム化合物とリン化合物を溶解する溶媒を用いることが好ましい。アルキレングリコールとしては、エチレングリコール等の目的とするポリエステルの構成成分であるグリコールを用いることが好ましい。アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液あるいはスラリーと上記リン化合物のエチレングリコール溶液あるいはスラリーを攪拌混合し、溶液状あるいはスラリー状の重合触媒を得ることが可能である。さらに、上記溶液またはスラリーを加熱処理してもよい。これらの操作で得られた溶液もしくはスラリーを本発明の重合触媒として用いることが可能である。

#### 【0027】

本発明の重合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0028】

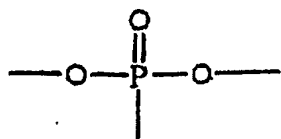
本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果が見られるとともに、ポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

#### 【0029】

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化1)～(化6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

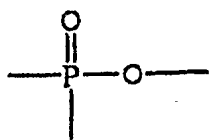
#### 【0030】

##### 【化1】



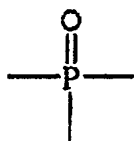
#### 【0031】

【化2】



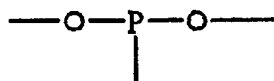
【0032】

【化3】



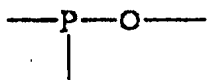
【0033】

【化4】



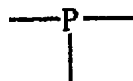
【0034】

【化5】



【0035】

【化6】



【0036】

本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

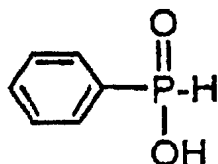
【0037】

ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホ

スフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化7)～(化12)で表される化合物が好ましい。

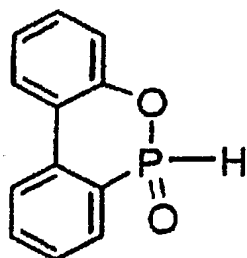
【0038】

【化7】



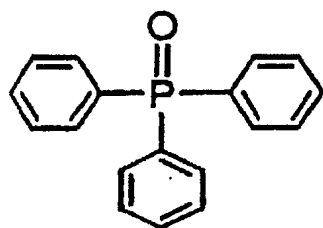
【0039】

【化8】



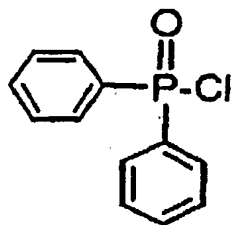
【0040】

【化9】



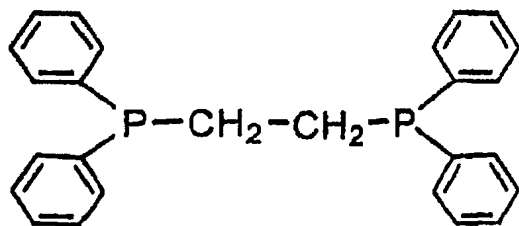
【0041】

【化10】



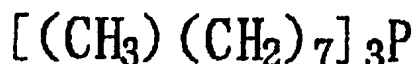
【0042】

【化 1 1】



【0043】

【化 1 2】



【0044】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0045】

また、本発明のリン化合物としては、下記一般式（化 1 3）～（化 1 5）で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

【0046】

【化 1 3】



【0047】

【化 1 4】



【0048】

【化 1 5】



【0049】

（式（化 1 3）～（化 1 5）中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1～50 の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1～50 の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

## 【0050】

本発明のリン化合物としては、上記式(化13)～(化15)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

## 【0051】

本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

## 【0052】

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好ましい。リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステル物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

## 【0053】

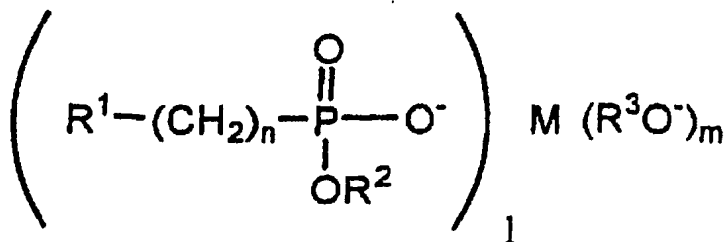
また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 $Li$ 、 $Na$ 、 $Mg$ がとくに好ましい。

## 【0054】

本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0055】

## 【化16】



## 【0056】

(式(化16)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0057】

上記の $R^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $R^2$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル

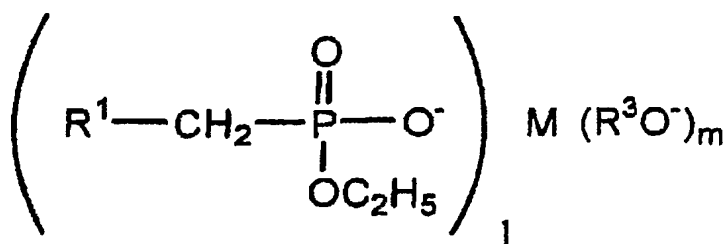
基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。 $\text{R}^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0058】

上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0059】

【化17】



【0060】

(式(化17)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0061】

上記の $\text{R}^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 $\text{R}^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0062】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0063】

上記式(化17)の中でも、 $\text{M}$ が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ がとくに好ましい。

【0064】

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベン

ジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

#### 【0065】

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物がとくに好ましい。これらのリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

#### 【0066】

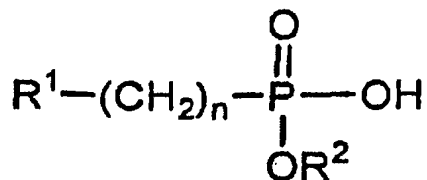
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

#### 【0067】

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

#### 【0068】

##### 【化18】



#### 【0069】

(式(化18)中、R<sup>1</sup>は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

#### 【0070】

上記のR<sup>1</sup>としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR<sup>2</sup>としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHで表される基などが挙げられる。

#### 【0071】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0072】

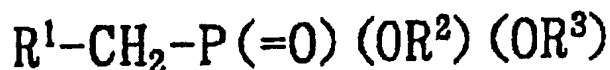
本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

## 【0073】

本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

## 【0074】

## 【化19】



## 【0075】

(式(化19)中、 $R^1$ は炭素数1~49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~49の炭化水素基を表し、 $R^2, R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0076】

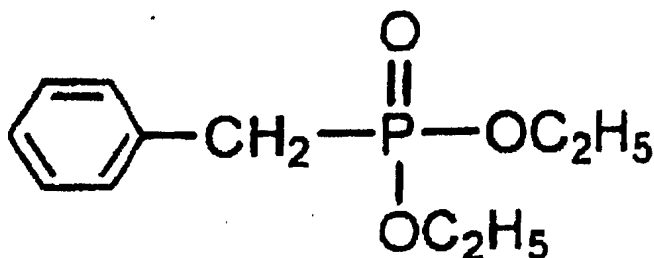
また、更に好ましくは、化学式(化19)中の $R^1, R^2, R^3$ の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

## 【0077】

これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

## 【0078】

## 【化20】

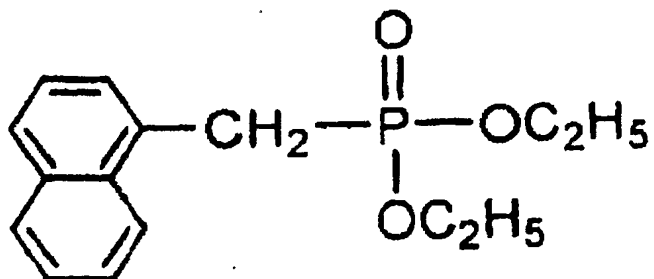


BPAD

## 【0079】



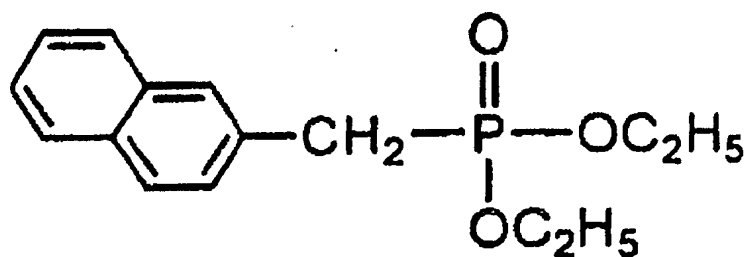
【化 2 1】



NMPA

【0080】

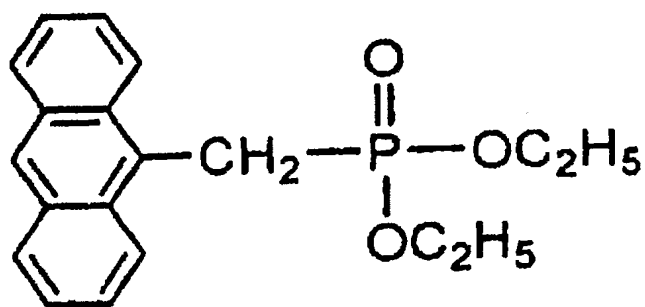
【化 2 2】



2-NMPA

【0081】

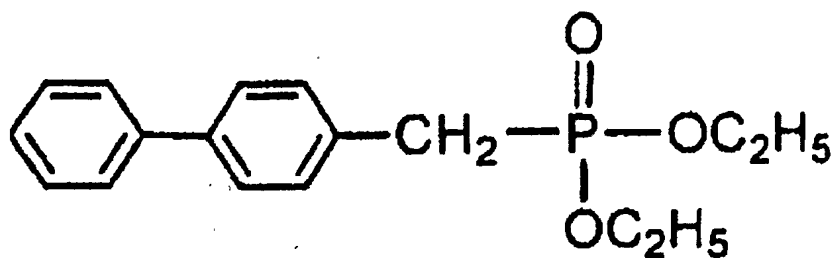
【化 23】



AMPA

【0082】

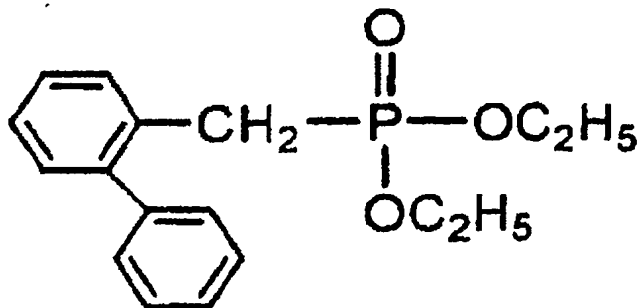
【化 24】



4PBPADE

【0083】

【化 2 5】



## 2PBPADE

【0084】

また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

【0085】

本発明のリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

【0086】

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0087】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式（化 2 6）～（化 2 8）で表される化合物が好ましい。

【0088】

【化 2 6】



【0089】

【化 27】



【0090】

【化 28】



【0091】

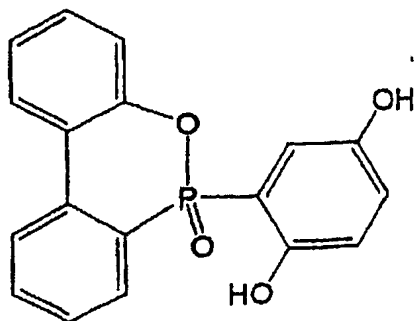
(式(化26)～(化28)中、 $R^1$ はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^4, R^5, R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2, R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 $R^2$ と $R^4$ の末端どうしは結合していてもよい。)

【0092】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化29)～(化32)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(化31)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

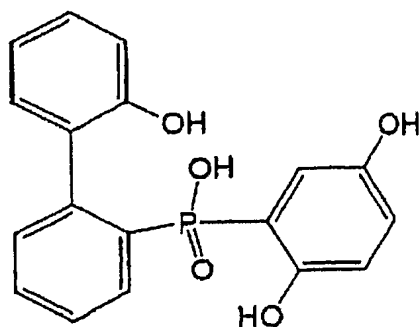
【0093】

【化 29】



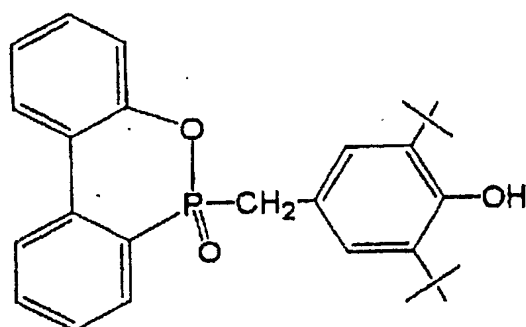
【0094】

【化 30】



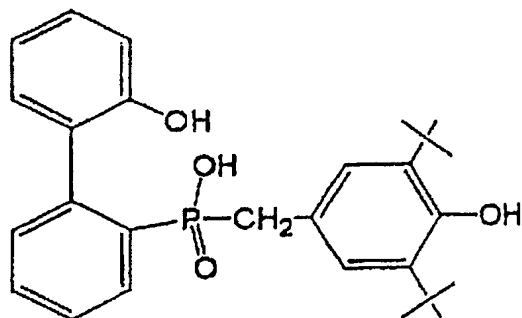
【0095】

【化 31】



【0096】

【化 32】



【0097】

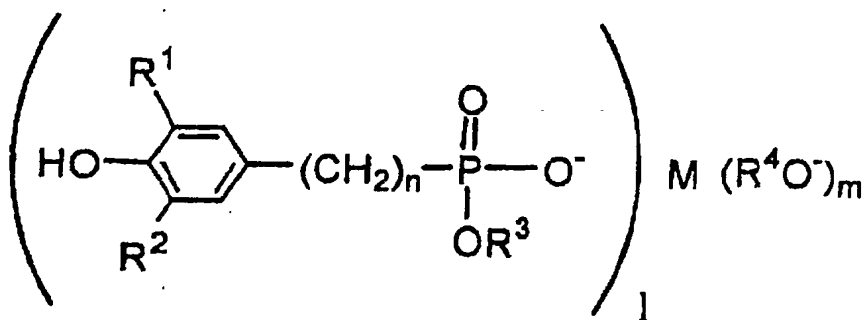
上記の式（化 31）にて示される化合物としては、SANKO-220（三光株式会社製）があり、使用可能である。

【0098】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式（化 33）で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

【0099】

## 【化 3 3】



## 【0100】

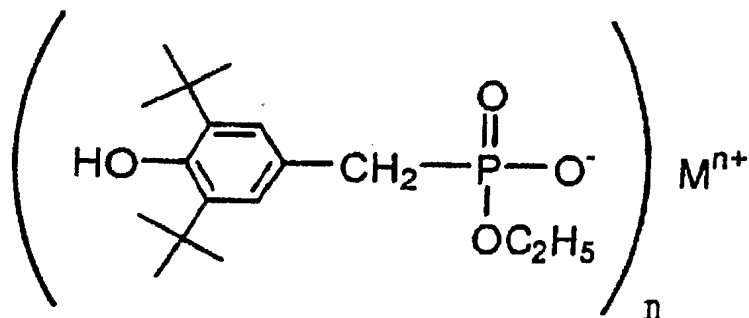
(式(化33)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0101】

これらの中でも、下記一般式(化34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

## 【0102】

## 【化 3 4】



## 【0103】

(式(化34)中、 $\text{M}^{n+}$ は $n$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1, 2, 3または4を表す。)

## 【0104】

上記式(化33)または(化34)の中でも、 $\text{M}$ が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

## 【0105】

本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル

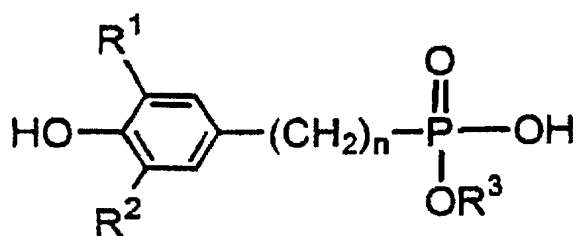
ホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、バリリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル] がとくに好ましい。

## 【0106】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化35)で表されるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

## 【0107】

## 【化35】



## 【0108】

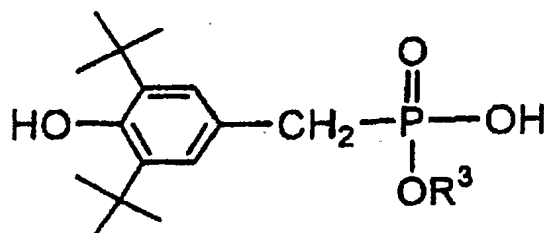
(式(化35)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0109】

これらの中でも、下記一般式(化36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

## 【0110】

## 【化36】



## 【0111】

(式(化36)中、R<sup>3</sup>は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0112】

上記のR<sup>3</sup>としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基

、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

#### 【0113】

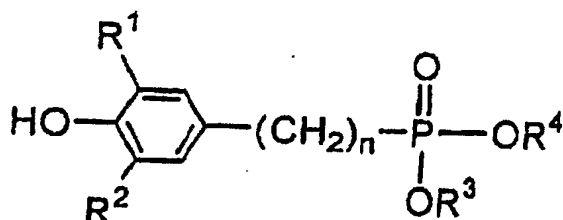
本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

#### 【0114】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

#### 【0115】

#### 【化37】



#### 【0116】

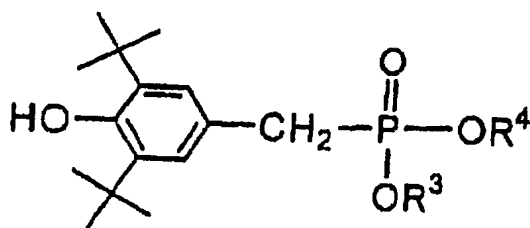
(上記式(化37)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

#### 【0117】

上記一般式(化37)の中でも、下記一般式(化38)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

#### 【0118】

#### 【化38】



#### 【0119】

(上記式(化38)中、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)



## 【0120】

上記の  $R^3$ 、 $R^4$  としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$  で表される基などが挙げられる。

## 【0121】

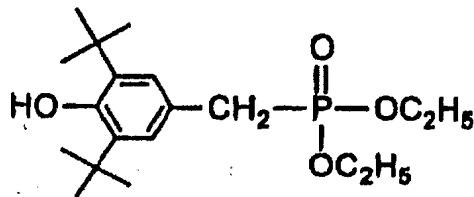
本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

## 【0122】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化39)、(化40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

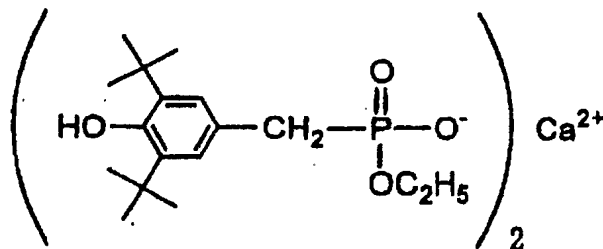
## 【0123】

## 【化39】



## 【0124】

## 【化40】



## 【0125】

上記の化学式(化39)にて示される化合物としては、Irganox 1222 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化40)にて示される化合物としては Irganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

## 【0126】

リン化合物は、ポリエステルの熱安定剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを熔融重合する際に、本発明のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

## 【0127】

P化合物の使用量

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001~0.1モル%が好ましく、0.005~0.05モル%であることがさらに好ましい。

#### 【0128】

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

#### 【0129】

本発明の重合触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

#### 【0130】

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

#### 【0131】

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときは得られるポリエステルの耐加水分解性が低下すると共にアルカリ金属化合物に起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなり、耐加水分解性も低下する。

#### 【0132】

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルの構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 $1 \times 10^{-6}$ 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ~0.05モル%であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ~0.03モル%であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5}$ ~0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、並びに耐加水分解性の低下が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが $1 \times 10^{-6}$ 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

#### 【0133】

本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、このうちLi, Na, Mgないしその化合物から選択される少なくとも1種の使用がより好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水

素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*so-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

#### 【0134】

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、及び酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

#### 【0135】

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

#### 【0136】

アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は、30ppm以下である。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起これ、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

#### 【0137】

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は10ppm以下である。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にすると、コスト的に不利になるため好ましくない。

#### 【0138】

チタン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子として5ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は3ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。チタンの添加量を5ppm以上にすると、得られるポリエステルの着色が顕著になり、さらに熱安定性が顕著に低下するため好ましくない。

#### 【0139】

本発明において使用可能なアンチモン化合物としては、特に限定はされないが、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、特に限定はされないが、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

#### 【0140】

本発明において使用可能なチタン化合物としては特に限定はされないが、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、

テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蔞酸チタン酸リチウム、蔞酸チタン酸カリウム、蔞酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシ基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。

#### 【0141】

またスズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、モノブチルヒドロキシルスズオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシルスズオキシドの使用が好ましい。

#### 【0142】

本発明のポリエステルには、色調改善等の目的でコバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加することが好ましい態様である。より好ましくは5ppm以下であり、さらに好ましくは3ppm以下である。コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水和物が好ましい。

#### 【0143】

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルの吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

#### 【0144】

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。熔融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。以下にはPETを例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

#### 【0145】

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02~1.5モル、好ましくは1.03~1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

## 【0146】

エステル化反応は、1～3個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力は0.2～3 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.5～2 kg/cm<sup>2</sup>Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250～290℃好ましくは255～275℃であり、圧力は通常0～1.5 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～1.3 kg/cm<sup>2</sup>Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

## 【0147】

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下を実施してもよい。

## 【0148】

また、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準（全ジオール成分に対して5モル%以下）に保持できるので好ましい。

## 【0149】

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

## 【0150】

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

## 【0151】

次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20 Torr、好ましくは200～30 Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1 Torr、好ましくは5～0.5 Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

## 【0152】

また、低フレーバー飲料やミネラルウォーター用耐熱中空成形体のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量を要求される場合などにおいては、このようにして得

られた溶融重縮合されたポリエステルは固相重合される。前記のポリエステルを従来公知の方法によって固相重合する。まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100～210℃の温度で1～5時間加熱して予備結晶化される。次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190～230℃の温度で1～30時間の固相重合を行う。

#### 【0153】

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応の際に本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

#### 【0154】

本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウム化合物およびリン化合物のエチレングリコール溶液および/またはスラリー状混合系からなる重合触媒の場合、重縮合反応の開始直前に添加することが重合活性および異物低減の点で好ましい。

#### 【0155】

本発明の重合触媒の添加方法は、エチレングリコールなどの溶媒の溶液状および/またはスラリー状での添加が異物低減で有効であり、アルミニウムあるいはリン化合物の混合系と他の成分とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム化合物あるいはリン化合物の混合物と他の成分を同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

#### 【0156】

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

#### 【0157】

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

#### 【0158】

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応

じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

【0159】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0160】

グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジオール、1、3-シクロヘキサジオール、1、4-シクロヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジメタノール、1、3-シクロヘキサジメタノール、1、4-シクロヘキサジメタノール、1、4-シクロヘキサジエタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシビスフェノール、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2、5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0161】

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0162】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0163】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0164】

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0165】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0166】

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

【0167】

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、よ

り好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0168】

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0169】

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0170】

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0171】

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0172】

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0173】

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、及び有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

【0174】

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

【0175】

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは常法の溶融紡糸法により繊維を製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、捲縮付与、熱セットやカット工程を備えたステープルの製造方法やモノフィラメントなど公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。



**【0176】**

また得られた繊維は異型断面糸、中空断面糸、複合繊維、原着糸等の種々繊維構造となすことができ、糸加工においても例えば混織、混紡、等の公知の手段を採用することができる。

**【0177】**

更に上記ポリエステル繊維は織編物或いは不織布、等の繊維構造体となすことができる。

**【0178】**

そして上記ポリエステル繊維は、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとん綿、ファイバーフィル等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等の抗張力線、土木・建築資材、エアバッグ等の車輛用資材、等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、ネット、短繊維不織布、長繊維不織布用、等の各種繊維用途に使用することができる。

**【0179】**

本発明のポリエステルは、中空成形体として好適に用いられる。

**【0180】**

中空成形体としては、ミネラルウォーター、ジュース、ワインやウイスキー等の飲料容器、ほ乳瓶、瓶詰め食品容器、整髪料や化粧品等の容器、住居および食器用洗剤容器等が挙げられる。

**【0181】**

これらの中でも、ポリエステルの持つ衛生性及び強度、耐溶剤性を活かした耐圧容器、耐熱耐圧容器、耐アルコール容器として各種飲料用に特に好適である。中空成形体の製造は、熔融重合や固相重合によって得られたポリエステルチップを真空乾燥法等によって乾燥後、押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって成形する方法や、熔融重合後の溶融体を溶融状態のまま成型機に導入して成形する直接成形方法により、有底の予備成形体を得る。さらに、この予備成形体を延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形、押出ブロー成形などのブロー成型法により最終的な中空成形体が得られる。もちろん、上記の押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって得られた成形体を最終的な中空容器とすることもできる。

**【0182】**

このような中空成形体の製造の際には、製造工程で発生した廃棄樹脂や市場から回収されたポリエステル樹脂を混合することもできる。このようなリサイクル樹脂であっても、本発明のポリエステル樹脂は劣化が少なく、高品質の中空成型品を得ることができる。

**【0183】**

さらには、このような容器は、中間層にポリビニルアルコールやポリメタキシリレンジアミンアジペートなどのガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。また、蒸着やCVD（ケミカルベーパーデポジション）等の方法を用いて、容器の内外をアルミニウムなどの金属やダイヤモンド状カーボンの層で被覆することも可能である。

**【0184】**

なお、中空成形体の口栓部等の結晶性を上げるため、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加することもできる。

**【0185】**

また、本発明のポリエステルは押し出し機からシート状物に押し出し、シートとすることもできる。このようなシートは、真空成形や圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、プリスターパック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いる。また、シートは各種カードとして利用することもできる。

**【0186】**

これら、シートの場合でも、上述のような中間層にガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。

## 【0187】

また、同様にリサイクル樹脂を混合することもできる。さらには、結晶性の耐熱性容器とすることを目的に、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加し、結晶性を高めることできる。

## 【0188】

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、フィルムに用いることができる。その方法は、ポリエステルの溶融押出し、Tダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸シートを作成する。この際、例えば特公平6-39521号公報、特公平6-45175号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

## 【0189】

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、配向ポリエステルフィルムに用いることができる。配向ポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に1.1～6倍に延伸することにより得ることができる。

## 【0190】

例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法な、同一方向に数回に分けて延伸する多段延伸方法を採用することができる。

## 【0191】

さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、(融点-50℃)～融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で熱固定処理を行い、0.5～10%の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

## 【0192】

得られた配向ポリエステルフィルムは、厚みが1 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは5 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下、より好ましくは10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下である。1 $\mu$ m未満では腰が無く取り扱いが困難である。また1000 $\mu$ mを超えると硬すぎて取り扱いが困難である。

## 【0193】

また、接着性、離型性、制電性、赤外線吸収性、抗菌性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、配向ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び/又は有機粒子を含有させて、易滑高透明ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層を設け酸素、水、オリゴマーなどの各種バリア機能を付与したり、スパッタリング法などで導電層を設け導電性を付与することもできる。また、配向ポリエステルフィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、ポリエステルの重合工程で、無機及び有機塩粒子又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加して、フィルム表面に凹凸を形成させてもよい。また、これらの粒子は無機・有機又は親水・疎水等の表面処理がされたもの、されていないもの、どちらを使っても良いが、例えば分散性を向上させる等の目的で、表面処理した粒子を用いる方が好ましいケースがある。

## 【0194】

無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム、ソジウムカルシウムアルミシリケート等が挙げられる。

## 【0195】

有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグ

ネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

【0196】

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。その他に、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。

【0197】

上記不活性粒子を基材フィルムとなるポリエステル中に含有させる方法は、限定されないが、(a) ポリエステル構成成分であるジオール中で不活性粒子をスラリー状に分散処理し、該不活性粒子スラリーをポリエステルの重合反応系へ添加する方法、(b) ポリエステルフィルムの溶融押出し工程においてベント式二軸押出し機で、溶融ポリエステル樹脂に分散処理した不活性粒子の水スラリーを添加する方法、(c) ポリエステル樹脂と不活性粒子を溶融状態で混練する方法 (d) ポリエステル樹脂と不活性粒子のマスターレジンを溶融状態で混練する方法などが例示される。

【0198】

重合反応系に添加する方法の場合、不活性粒子のジオールスラリーを、エステル化反応またはエステル交換反応前から重縮合反応開始前の溶融粘度の低い反応系に添加することが好ましい。また、不活性粒子のジオールスラリーを調整する際には、高圧分散機、ビーズミル、超音波分散などの物理的な分散処理を行うことが好ましい。さらに、分散処理したスラリーを安定化させるために、使用する粒子の種類に応じて適切な化学的な分散安定化処理を併用することが好ましい。

【0199】

分散安定化処理としては、例えば無機酸化物粒子や粒子表面にカルボキシル基を有する架橋高分子粒子などの場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物をスラリーに添加し、電気的な反発により粒子間の再凝集を抑制することができる。また、炭酸カルシウム粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などの場合にはトリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウムをスラリー中に添加することが好ましい。

【0200】

また、不活性粒子のジオールスラリーをポリエステルの重合反応系へ添加する際、スラリーをジオールの沸点近くまで加熱処理すること、重合反応系へ添加した際のヒートショック（スラリーと重合反応系との温度差）を小さくすることができるため、粒子の分散性の点で好ましい。

【0201】

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルフィルムの製膜後の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステルフィルムの要求性能に応じてそれぞれ異なる。

【0202】

また、本発明のポリエステルは熱安定性に優れるため、例えば、本ポリエステルを用いてフィルムなどを作成する際、延伸工程で生ずるフィルムの耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再利用するのに適している。

【0203】

本発明の配向ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用、タッチパネル用、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護(TAC)用、プロテクトフィルム用、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、導電性フィルム用、セパレータ

用、紫外線防止用、バックグランドテープ用などに用いられる。

#### 【0204】

帯電防止用フィルムとしては、例えば特許第2952677号公報、特開平6-184337号公報に記載の技術を用いることができる。易接着性フィルムとしては、例えば特公平07-108563、特開平10-235820、特開平11-323271号公報に、カード用としては例えば特開平10-171956、特開平11-010815号公報に記載の技術を本発明のフィルムに適用できる。ダミー缶用としては例えば特開平10-101103号公報に記載のシート状筒体の替わりに、本発明のフィルム上に意匠を印刷し筒状、半筒状にしたものを用いることができる。建材用、建材用化粧版、化粧材用としては、例えば特開平05-200927号公報に記載の基材シート、特開平07-314630号公報に記載の透明シートとして本発明のフィルムを用いることができる。OHP用（オーバーヘッドプロジェクタ用）としては特開平06-297831号公報に記載の透明樹脂シート、特開平08-305065号公報に記載の透明高分子合成樹脂フィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。インクジェット記録用としては、例えば特開平05-032037号公報に記載の透明基材として本発明のフィルムを用いることができる。昇華転写記録用としては例えば特開2000-025349号公報に記載の透明なフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。レーザービームプリンタ用、電子写真記録用としては例えば特開平05-088400号公報に記載のプラスチックフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。熱転写記録用としては例えば特開平07-032754号公報に感熱記録用としては特開平11-034503号公報にそれぞれ記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。プリント基板用としては例えば特開平06-326453号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。メンブレンスイッチ用としては例えば特開平05-234459号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。光学フィルタ（熱線フィルタ、プラズマディスプレイ用）としては、例えば特開平11-231126号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。透明導電性フィルム、タッチパネル用としては例えば特開平11-224539号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。マスキングフィルム用としては、例えば特開平05-273737号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真製版用としては例えば特開平05-057844号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真用ネガフィルムとしては例えば特開平06-167768号公報の段落番号（0123）に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。位相差フィルム用としては例えば特開2000-162419号公報に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。セパレータ用としては、例えば特開平11-209711号公報の段落番号（0012）に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。紫外線防止用としては例えば特開平10-329291号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。農業用フィルムとしては、特開平10-166534号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明のフィルムを適用することにより得ることができる。粘着シートとしては例えば特開平06-122856号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明の配向ポリエステルフィルムを適用することにより得られる。

#### 【実施例】

##### 【0205】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、評価法は以下の方法で実施した。

##### 【0206】

##### (1) 固有粘度 (IV: dl/g)

熔融重縮合および固相重縮合で得られたそれぞれのポリエステルペレット（長さ約3m、直径約2mm、シリンダー状）を、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4（重量比）混合溶媒に80～100℃で数時間かけ溶解し、ウベローデ粘度計を用いて、

温度 30℃で測定した。濃度は、4 g/l を中心にして何点か測定し、常法に従って I V を決定した。

#### 【0207】

##### (2) 中空成形体の成形

ポリエステルを脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製 M-150C (DM) 射出成型機により樹脂温度 295℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製 LB-01E 延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約 140℃に設定した金型内で約 7 秒間熱固定し、1500 cc の中空成形体 (胴部は円形) を得た。

#### 【0208】

##### (3) 中空成形体の透明性評価

上記 (2) の方法で成形加工して得た中空成形体の透明性評価を、次に示すような目視による 3 段階評価法を用いて評価した。

○: 透明性に優れている。

△: 透明性にやや劣る。

×: 透明性に劣る。

#### 【0209】

##### (4) ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物の評価法

溶融重縮合上りのポリエステルペレット 30 g およびパラクロロフェノール/テトラクロロエタン (3/1: 重量比) 混合溶液 300 ml を攪拌機付き丸底フラスコに投入し、該ペレットを混合溶液に 100~105℃、2 時間で攪拌・溶解した。該溶液を室温になるまで放冷し、直径 47 mm/孔径 1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター (Advantec 社製 PTFE メンブレンフィルター、品名: T100A047A) を用い、全量を 0.15 MPa の加圧下、有効ろ過直径 37.5 mm で異物をろ別した。ろ過終了後、ろ液を引き続き 300 ml のクロロホルムを用い洗浄し、次いで、30℃で一昼夜減圧乾燥した。該メンブレンフィルターのろ過面を走査型蛍光 X 線分析装置 (RIGAKU 社製、ZSX100e、Rh 管球 4.0 kW) でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターを中心部の直径 30 mm の部分について行った。なお、該蛍光 X 線分析法の検量線が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量を ppm で表示した。測定は X 線出力 50 kV-70 mA で分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器として PC (プロポーショナルカウンター) を用い、PHA (波高分析器) 100-300 の条件で実施した。検量線用ポリエチレンテレフタレート樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。

本発明においては、上記評価法で測定したポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量は見掛けのアルミニウム元素量として 3500 ppm 以下が好ましく、より好ましくは 2000 ppm、さらに好ましくは 1000 ppm 以下である。該異物が見掛けのアルミニウム元素量として 3500 ppm を超えた場合は、ポリエステルに不溶性の微細な異物含有量が多くなり、例えば、フィルムやボトルなどの成型体として成型した場合に、該成型体のヘーズの悪化、重合工程や成型工程でのポリエステルのろ過時のフィルター詰まりが多くなるという課題に繋がり好ましくない。

#### 【0210】

##### (アルミニウム化合物の調製例 1)

塩基性酢酸アルミニウム (ヒドロキシアルミニウムジアセテート; Aldrich 社製) の 20 g/l 水溶液に対して等量 (容量比) のエチレングリコールをともにフラスコに仕込み、室温で 6 時間攪拌した後、減圧 (133 Pa) 下、70~90℃で数時間攪拌しながら系から水を留去し、20 g/l のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

#### 【0211】

##### (リン化合物の調製例 1)

リン化合物として (化 39) で表される Irganox1222 (チバ・スペシャルティケミカ

ルズ社製) をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、窒素置換下攪拌しながら液温 160℃ で 25 時間加熱し、50 g/1 のリン化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

#### 【0212】

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1)

上記アルミニウム化合物の調製例 1 および上記リン化合物の調整例 1 で得られたそれぞれのエチレングリコール溶液をフラスコに仕込み、アルミニウム原子とリン原子がモル比で 1:2 となるように室温で混合し、1 日間攪拌して触媒溶液を調製した。

#### 【0213】

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 2)

上記アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1 で得たものをフラスコに仕込み、窒素置換下攪拌しながら、160℃ に昇温し、そのまま 30 分間維持した後、約 40℃ まで冷却しポリエステル用重合触媒とした。

#### 【0214】

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 3)

リン化合物の調製例 1 の方法で調製したリン化合物の溶液にアルミニウムアセチルアセトネートをアルミニウム原子とリン原子がモル比で 1:2 となるようにフラスコに仕込み、窒素置換下攪拌しながら、100℃ で 1 時間加熱して触媒溶液を調製した。

#### 【0215】

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 4)

上記アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1 で得たものをフラスコに仕込み、窒素置換しないで攪拌しながら、160℃ に昇温し、そのまま 30 分間維持した後、約 40℃ まで冷却しポリエステル用重合触媒とした。

#### 【0216】

(実施例 1)

攪拌機付き 2 リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 モル% 加え、0.25 MPa の加圧下 250℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が約 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレートおよびオリゴマーの混合物 (以下 B H E T 混合物という) を得た。この B H E T 混合物に重縮合触媒として、上記 “アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1” の重合触媒を用い、ポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子およびリン原子としてそれぞれ 0.014 モル% および 0.028 モル% になるように加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて 250℃ で 10 分間攪拌した。その後、60 分間かけて 280℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3 Pa (0.1 Torr) として、さらに 280℃、13.3 Pa で重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後 20 秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約 3 mm、直径約 2 mm のシリンダー形状のペレットを得た。重縮合反応に要した時間 (重合時間) と得られたポリエステルの IV を表 1 に示す。

熔融重合で得られたポリエステルペレットを、減圧乾燥 (13.3 Pa 以下、80℃、12 時間) した後、引き続き結晶化処理 (13.3 Pa 以下、130℃、3 時間、さらに、13.3 Pa 以下、160℃、3 時間) を行った。放冷後のこのポリエステルペレットを固相重合反応器内で、系内を 13.3 Pa 以下、215℃ に保ちながら固相重合を行い、IV が 0.78 dl/g のポリエステルペレットを得た。次いで、上記の (2)、

(3) および (4) 記載の方法による、中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0217】

(実施例 2)

実施例 1 において、上記“アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1”に替えて“同調製例 2”を用いる以外は、実施例 1 と同様に実施した。重縮合反応に要した時間（重合時間）と得られたポリエステルの I V、固相重合を経て成形された中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0218】

(実施例 3～5)

実施例 1 において、リン化合物を（化 39）から、表 1 に示すように（化 21）、（化 24）、（化 25）に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。重合時間と得られたポリエステルの I V ならびに中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0219】

(実施例 6)

重縮合触媒として更に、酢酸マグネシウム四水和物の 50 g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として 0.01 mol% 加えたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。重合時間と得られたポリエステルの I V ならびに中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0220】

(実施例 7)

上記“アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1”を用い、ポリエステル中の酸成分に対して、それぞれアルミニウム原子として 0.021 モル% およびリン原子として 0.042 モル% を加えたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。重合時間と得られたポリエステルの I V ならびに中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0221】

(実施例 8)

実施例 1 において、上記“アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1”に替えて“同調製例 3”を用いる以外は、実施例 1 と同様に実施した。重縮合反応に要した時間（重合時間）と得られたポリエステルの I V、固相重合を経て成形された中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0222】

(実施例 9)

実施例 1 において、上記“アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例 1”に替えて“同調製例 4”を用いる以外は、実施例 1 と同様に実施した。重縮合反応に要した時間（重合時間）と得られたポリエステルの I V、固相重合を経て成形された中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0223】

(比較例 1)

実施例 1 において、上記アルミニウム化合物の調製例 1 およびリン化合物の調製例 1 でそれぞれ得られた溶液を用い、ポリエステル中の酸成分に対して、それぞれアルミニウム原子として 0.014 モル% およびリン原子として 0.028 モル% を別々に加えたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。重合時間と得られたポリエステルの I V ならびに中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【0224】

(比較例 2)

重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として 0. 0 4 モル%となるように加えたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。重合時間と得られたポリエステルの I V ならびに中空成形体の透明性および異物の評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 2 5 】



【表 1】

実施例/ 比較例	触媒添加量 (mol%)	リン化合物 種	触媒調 製例*) No.	重合時 間 (分)	IV (dl/g)	中空成形体 透明性	アルミニウム系 異物 Al(ppm)
実施例 1	Al/P=0.014/0.028	【化39】	1	80	0.62	○	350
実施例 2	Al/P=0.014/0.028	【化39】	2	75	0.61	○	370
実施例 3	Al/P=0.014/0.028	【化21】	1	76	0.60	○	450
実施例 4	Al/P=0.014/0.028	【化24】	1	77	0.61	○	280
実施例 5	Al/P=0.014/0.028	【化25】	1	75	0.61	○	510
実施例 6	Al/P/Mg=0.014/0.028/0.01	【化39】	1	63	0.62	○	450
実施例 7	Al/P=0.021/0.042	【化39】	1	62	0.60	○	2700
実施例 8	Al/P=0.014/0.028	【化39】	3	69	0.62	○	570
実施例 9	Al/P=0.014/0.028	【化39】	4	77	0.62	○	1100
比較例 1	Al/P=0.014/0.028	【化39】	-	76	0.61	○	3800
比較例 2	Sb=0.04	-	-	67	0.60	△	-

\*) アルミニウム化合物溶液およびリン化合物溶液の混合物の調製例No.を示す。

【産業上の利用可能性】

【0226】

本発明の重合触媒は、触媒活性に優れ、透明性に優れ、異物発生が少ないポリエステル  
出証特 2005-3026034

成形物を与えるため、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野で利用することができ、産業界に寄与するところ大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなるポリエステル重合触媒であり、それぞれのアルキレングリコール溶液あるいはスラリーを調製後、配合したものを用いることを特徴とするポリエステル重合触媒を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 3 1 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日  
新規登録  
大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号  
東洋紡績株式会社